

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/08313 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/00,  
69/04, 69/08, 69/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07944

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juli 2001 (10.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 33 544.6 11. Juli 2000 (11.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen, Rheinland-Pfalz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BABLER, Peter  
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim  
(DE). WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittels-  
bachstrasse 74, 67061 Ludwigshafen (DE). FISCHER,  
Rolf-Hartmuth [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidel-  
berg (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd  
58, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES FROM AMINONITRILES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN AUS AMINONITRILEN

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for producing a polyamide by reacting at least one aminonitrile with water. Said method comprises the following steps: (1) at least one aminonitrile is reacted with water in the presence of an organic liquid diluting agent at a temperature of 90 to 400 °C and a pressure of 0.1 to 35 x 10<sup>6</sup> Pa in a stream tube containing a Brönsted acid catalyst selected from a beta-zeolite, phyllosilicate, or titanium dioxide catalyst consisting of 70 to 100 wt. % of anatase and 0 to 30 wt. % of rutile, in which up to 40 wt. % of the titanium dioxide can be replaced by tungsten oxide, in order to obtain a reaction mixture, (2) the reaction mixture is further reacted at a temperature of 150 to 400 °C and a pressure which is lower than the pressure in step 1, in the presence of a Brönsted acid catalyst selected from a beta-zeolite, phyllosilicate, or titanium dioxide catalyst consisting of 70 to 100 wt. % anatase and 0 to 30 wt. % rutile, in which up to 40 wt. % of the titanium dioxide can be replaced by tungsten oxide, the temperature and the pressure being chosen in such a way that a first gas phase and a first liquid phase or a first solid phase or a mixture of a first solid phase and a first liquid phase is obtained, the first gas phase being separated from the first liquid phase or first solid phase or the mixture of the first liquid phase and first solid phase, and (3) the first liquid phase or the first solid phase or the mixture of the first liquid phase and first solid phase is mixed with a gaseous phase or a liquid phase containing water, at a temperature of 150 to 370 °C and a pressure of 0.1 to 30 x 10<sup>6</sup> Pa, in order to obtain a product mixture.

(57) Zusammenfassung: Das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser umfaßt die folgenden Stufen: (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10<sup>6</sup> Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird, (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10<sup>6</sup> Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

WO 02/08313 A1



SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen und Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

10

Aus DE-A-19804023 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 15 (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-%  
20 Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur  
25 von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40  
30 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden,  
35 und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase  
40 oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird,  
45 bekannt.

## 2

Dieses Verfahren ermöglicht zwar die Herstellung von Polyamid in guter Qualität, jedoch besteht ein Bedarf nach weiteren Qualitätsverbesserungen.

Ein Problem bei der Qualität von Polyamiden ist die unerwünschte  
5 Bildung sekundärer Amine wie in WO 00/24808 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen und Wasser, das eine weitere Qualitätsverbesserung im Vergleich zu  
10 den bekannten Verfahren gewährleistet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden  
15 Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält,  
20 wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der  
35 Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und  
40 erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C, und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

## 3

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 5 (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- 10
- 15 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- 20
- 25
- 30 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.
- 35
- 40

Vorzugsweise umfassen die vorstehenden Verfahren zusätzlich folgende Stufe:

- 45 (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so ge-

wählt werden, daß eine zweite, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls organisches Verdünnungsmittel enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die  
5 (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

10

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10<sup>6</sup> Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-%  
15 Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

20

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100  
25 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine  
30 erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

35

(3) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 2, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß  
40 eine zweite, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls organisches Verdünnungsmittel enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das  
45 Polyamid enthält, erhalten werden.

## 5

Die prinzipielle Vorgehensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der DE-A-19804023 beschrieben.

Als Aminonitril können im Gemisch prinzipiell alle Aminonitrile, 5 d.h. Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind omega-Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere omega-Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Amino- 10 alkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitril- 15 gruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als omega-Aminoalkylnitril setzt man weiter bevorzugt lineare omega-Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C- 20 Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyano-octan, 10-Amino-1-cyanononan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

25 6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836,938, DE-A 848,654 oder US 5 151 543.

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile 30 oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, wie Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man 35 Copolyamide oder verzweigte oder kettenverlängerte Polyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem 6-Aminocapronitril folgendes Gemisch ein:

40 50 bis 99,99, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril,

0,01 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alpha,omega-Dicarbonsäuren, aromatischen C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren, 45

0 bis 50 bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% eines alpha,omega-Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen.

## 6

0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines alpha,omega-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dinitrils sowie

0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines alpha,omega-C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Amino-5 säure oder des entsprechenden Lactams,

0 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,

10 wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100 % beträgt.

Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alpha,omega-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

20

Als alpha,omega-Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, bevorzugt Hexamethyldiamin, einsetzen.

25

Des weiteren ist es auch möglich, Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, sogenanntes AH-Salz.

30 Als alpha,omega-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dinitril setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile, wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyanonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril, ein.

35 Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Amino-nitrile, die sich von verzweigten Alkylen- oder Arylen- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

Als alpha,omega-C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 40 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

Als organisches flüssiges Verdünnungsmittel können grundsätzlich 45 alle organischen flüssigen Verdünnungsmittel eingesetzt werden, die die Reaktion im 1. Schritt nicht negativ beeinflussen. Bevorzugt kommen organische flüssige Verdünnungsmittel ausgewählt aus



der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanole, Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Ether, wie Methyl-tert.-butylether, Diethylenglykoldiethylether, Tetrahydro-  
5 furan, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane, wie n-Octan, n-Decan, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkane, wie Cyclohexan, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam und Lactame mit Ausnahme von Caprolactam, wie Pyrrolidon, in Betracht. Besonders bevorzugt sind C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aromaten, wie  
10 Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, insbesondere Toluol. Es können auch Mischungen solcher organischen flüssigen Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Vorteilhaft kann man organisches flüssiges Verdünnungsmittel in  
15 Mengen von 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die im 1. Schritt eingesetzte Gesamtmenge, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe (Stufe 1) ein Amino-  
20 nitril mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels, bei einer Temperatur von ungefähr 90 bis ungefähr 400 °C, vorzugsweise ungefähr 180 bis ungefähr 310 °C und insbesondere bei ungefähr 220 bis ungefähr 270 °C erhitzt, wobei ein Druck von ungefähr 0,1 bis ungefähr 15 x 10<sup>6</sup> Pa, vorzugsweise  
25 ungefähr 1 bis ungefähr 10 x 10<sup>6</sup> Pa und insbesondere ungefähr 4 bis ungefähr 9 x 10<sup>6</sup> Pa eingestellt wird. Dabei können in dieser Stufe Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase und ein Gemisch aus flüssiger oder fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden.

30 Erfindungsgemäß setzt man Wasser in einem Molverhältnis von Aminoalkylnitril zu Wasser im Bereich von 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:8, ganz besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:6, ein, wobei der Einsatz von Wasser im Überschuß, bezogen auf  
35 das eingesetzte Aminoalkylnitril bevorzugt ist.

Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Umsetzungsgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei  
40 können im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen.  
45 Selbstverständlich können Druck und Temperatur auch so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-fest oder -flüssig vorliegt.

## 8

Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder nicht-gerührten Abscheidekesseln oder Kesselkaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z.B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie z.B. durch 5 Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, die eine vergrößerte Phasengrenzfläche garantieren. Gegebenenfalls ist ein Umpumpen der Reaktionsmischung bzw. der Einsatz eines Schlaufenreaktors notwendig, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Des weiteren kann die Abtrennung der Gasphase durch die Zugabe von 10 Wasserdampf oder Inertgas in die flüssige Phase gefördert werden.

Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der 15 übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Nitrilgruppen beschleunigt werden.

20 Bevorzugt wird bei der zweiphasigen Fahrweise ein Druck gewählt, der größer ist als der zur Massetemperatur der Reaktionsmischung gehörenden Dampfdruck von reinem Wasser, jedoch kleiner als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der zweiphasigen Fahrweise wird ein senkrecht stehendes Strömungsrohr eingesetzt, das von unten nach oben durchströmt wird und gewünschtenfalls oberhalb des Produktausgangs eine weitere Öffnung zur Gasphasenabtrennung aufweist. Dieser Rohrreaktor kann vollständig oder 30 teilweise mit Katalysatorgranulat gefüllt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der senkrecht stehende Reaktor bei zweiphasiger Fahrweise maximal bis zur Phasengrenze mit Katalysatormaterial gefüllt.

35 In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform der ersten Stufe wird der Druck so gewählt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, d.h. im Reaktor keine Gasphase vorhanden ist. Bei dieser einphasigen Fahrweise ist die bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, gefüllt ausschließlich mit 40 Katalysatormaterial.

Erfindungsgemäß wird das Aminonitril/Wasser/Verdünnungsmittel-Gemisch vor der Einführung in die erste Stufe mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt. Selbstverständlich können das Aminonitril 45 und das Wasser auch getrennt voneinander erhitzt und in der ersten Stufe durch den Einsatz von Mischelementen vermischt werden.

Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden 5 gewählt.

Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 10 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

15 Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, die Umset- 20 zung in Stufe 1 auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure und hypophosphorige Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze wie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ , 25  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von omega-Aminonitril zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,01:1 bis 0,1:1 wählt.

Die Umsetzung wird in Stufe 1 in einem Strömungsrohr durchge- 30 führt, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 - 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält. Wird ein sehr reines Aminonitril eingesetzt, so 35 sollte der Anteil an Anatas im Titandioxid-Katalysator möglichst hoch sein. Vorzugsweise wird ein reiner Anatas-Katalysator eingesetzt. Enthält das eingesetzte Aminonitril Verunreinigungen, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-% an Verunreinigungen, so wird vorzugsweise ein Titandioxid-Katalysator eingesetzt, der ein 40 Gemisch aus Anatas und Rutil enthält. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Anatas 70 bis 80 Gew.-% und der Anteil an Rutil 20 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird in diesem Fall ein Titandioxid-Katalysator aus etwa 70 Gew.-% Anatas und etwa 30 Gew.-% Rutil eingesetzt. Der Katalysator weist vorzugsweise ein Poren- 45 volumen von 0,1 bis 5 ml/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 ml/g auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,1 mm, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06 mm. Wird mit hoch-

## 10

viskosen Produkten gearbeitet, sollte der mittlere Porendurchmesser groß gewählt werden. Die Schneidhärte ist vorzugsweise größer 20 N, besonders bevorzugt > 25 N. Die BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise mehr als 40 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt mehr als 5 100 m<sup>2</sup>/g. Bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche sollte das Schüttvolumen entsprechend höher gewählt werden, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen folgende Eigenschaften auf: 100 % Anatas; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,02 mm mittlerer Porendurchmesser; 10 32 N Schneidhärte; 116 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche oder 84 Gew.-% Anatas; 16 Gew.-% Rutil; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,03 mm mittlerer Porendurchmesser; 26 N Schneidhärte; 46 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche. Die Katalysatoren können dabei aus handelsüblichen Pulvern, wie sie beispielsweise von Degussa, Finti oder Kemira angeboten werden, 15 hergestellt werden. Beim Einsatz eines Anteils an Wolframoxid werden bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt. Die Konfektionierung der Katalysatoren kann wie in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH 20 Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben erfolgen. Der Katalysator kann in jeder beliebigen geeigneten Form eingesetzt werden. Vorzugsweise wird er in Form von Formkörpern, Strängen oder Granulat, insbesondere von Granulat eingesetzt. Das Granulat ist dabei vorzugsweise so groß, daß es vom Produktgemisch gut ab- 25 trennbar ist und bei der Umsetzung die Fließfähigkeit des Produkts nicht beeinträchtigt.

Durch die Granulatform des Katalysators ist es möglich, ihn am Austrag der ersten Stufe mechanisch abzutrennen. Beispielsweise 30 werden dazu mechanische Filter oder Siebe am Austrag der ersten Stufe vorgesehen. Wird der Katalysator zudem in der zweiten und/oder dritten Stufe ebenfalls verwendet, so liegt er vorzugsweise in der gleichen Form vor.

35 Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 200 (150) bis ungefähr 350 (400)°C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 210 (200) bis ungefähr 330 (330)°C und insbesondere im Bereich von ungefähr 230 (230) bis ungefähr 270 40 (290)°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1 weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr 0,5 x 10<sup>6</sup> Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 35 x 10<sup>6</sup> Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 15 x 10<sup>6</sup> Pa und insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 6 x 10<sup>6</sup> 45 Pa liegt (Werte in Klammern: ohne Katalysator).

## 11

Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten  
5 flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich  
10 mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mitabgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße nicht umgesetztes Aminonitril und gegebenenfalls organisches Verdünnungsmittel, können in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig  
15 oder teilweise zurückgeführt werden.

Die Verweilzeit des Umsetzungsgemisch in Stufe 2 unterliegt keinerlei Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 30 Minuten  
20 bis ungefähr 3 Stunden.

Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält ggf. Füllkörper, wie Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des Umsetzungsgemischs in die Gas-  
25 phase ermöglichen. Dies trifft insbesondere auf die einphasige Betriebsweise zu.

Vorzugsweise enthält auch der Reaktor der zweiten Stufe das erfindungsgemäße Katalysatormaterial, insbesondere in Granulat-  
30 form. Es wurde gefunden, daß der Reaktor im Vergleich zu einem katalysatorfreien Reaktor insbesondere bei höheren Drücken und/oder bei einem großen Wasserüberschuß in der Reaktionsmischung eine weitere Verbesserung der Produkteigenschaften ermöglicht. Temperatur und Druck sollten so gewählt sein, daß die Viskosität  
35 der Reaktionsmischung klein genug bleibt, um eine Verstopfung der Katalysatoroberfläche zu vermeiden. Erfindungsgemäß werden auch am Austrag der zweiten Verfahrensstufe Siebe oder Filter eingesetzt, die die Reinheit der Reaktionsmischung garantieren und den Katalysator von der Reaktionsmischung trennen.

40

In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf, versetzt. Dies geschieht  
45 kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 1500 ml, weiter bevorzugt ungefähr 50 bis ungefähr 500 ml, jeweils

## 12

- bezogen auf 1 kg der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase. Durch diesen Wasserzusatz werden in erster Linie die in der Stufe 2 verursachten Wasserverluste kompensiert und die Hydrolyse von 5 Nitrilgruppen im Reaktionsgemisch gefördert. Daraus resultiert als weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das Gemisch der Ausgangsprodukte, wie es in Stufe 1 eingesetzt wird, lediglich mit einem kleinen Wasserüberschuß eingesetzt werden kann.
- 10 Vorzugsweise wird die Wasser enthaltende gasförmige oder flüssige Phase vor der Einleitung in Stufe 3 in einem Wärmetauscher vorgeheizt und anschließend mit der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase vermischt. Dabei können ggf. Mischelemente im Reaktor 15 eingesetzt werden, die die Durchmischung der Komponenten fördern.

- Stufe 3 kann bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa betrieben werden, beim Vorliegen 20 einer erfindungsgemäßen Katalysatorschüttung können die für Stufe 1 geltenden Bedingungen angewendet werden. Die Temperatur beträgt sonst vorzugsweise 180 bis 300°C, besonders bevorzugt 220 bis 280°C. Der Druck beträgt vorzugsweise 1 bis  $10 \times 10^6$  Pa, besonders bevorzugt  $2 \times 10^6$  bis  $7 \times 10^6$  Pa.

- 25 Dabei können Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig oder einphasig-fest vorliegt. In einer anderen Ausführungsform werden Druck und Temperatur so gewählt, daß eine flüssige oder eine feste Phase 30 oder ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase sowie eine gasförmige Phase erhalten werden. Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Produktgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei können im Rahmen dieser Stufe die 35 gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen.

- 40 Bei einer vorgewählten Temperatur kann der Druck so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen 45 Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von

## 13

Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Nitrilgruppen beschleunigt werden.

Die in dieser Stufe einsetzbaren Apparaturen/Reaktoren können mit 5 denen der Stufe 1, wie oben diskutiert, identisch sein.

Die Verweilzeit in dieser Stufe unterliegt ebenfalls keinen Beschränkungen, aus wirtschaftlichen Gründen wählt man sie jedoch im allgemeinen im Bereich zwischen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 60 bis ungefähr 8 10 Stunden, besonders bevorzugt ungefähr 60 Minuten bis ungefähr 6 Stunden.

Das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch kann dann, wie weiter 15 unten beschrieben, weiterverarbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produktgemisch der Stufe 3 in einer vierten Stufe einer Nachkondensation bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 350°C, vorzugsweise einer 20 Temperatur von ungefähr 220 bis 300°C und insbesondere ungefähr 240 bis 270°C unterworfen. Stufe 4 wird bei einem Druck durchgeführt, der unterhalb des Drucks der Stufe 3 liegt, und vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 5 bis  $1000 \times 10^3$  Pa, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis  $300 \times 10^3$  Pa liegt. Im Rahmen 25 dieser Stufe werden Temperatur und Druck so gewählt, daß eine zweite Gasphase und eine zweite flüssige oder feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die das Polyamid enthalten, erhalten werden.

30 Vorzugsweise wird die Nachkondensation gemäß Stufe 4 so durchgeführt, daß die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids einen Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 einnimmt.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben.

40 Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in Stufe 4 richtet sich insbesondere nach der gewünschten relativen Viskosität, der Temperatur, dem Druck und der in Stufe 3 zugesetzten Wassermenge.

Wird die Stufe 3 einphasig betrieben, so können in der Produkt- 45 leitung zwischen der Stufe 3 und der Stufe 4 ggf. Füllkörper, bestehend z.B. aus Raschig-Ringen oder Sulzer-Mischelementen, ein-

14

gesetzt werden, welche eine kontrollierte Entspannung des Reaktionsgemischs in der Gasphase ermöglichen.

Auch die vierte Stufe kann mit dem erfindungsgemäßen Katalysator 5 betrieben werden. Es wurde gefunden, daß der Einsatz des Katalysators in der Verfahrensstufe 4 insbesondere dann den Molekulargewichtsaufbau verbessert, wenn die relative Viskosität des Auszugs aus der dritten oder - im Falle der dreistufigen Fahrweise - zweiten Stufe kleiner ist als  $RV = 1,6$  - und/oder der molare 10 Nitrilgruppen- und Säureamidgehalt im Polymer größer als 1 % ist, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

In einer weiteren Ausführungsform kann erfindungsgemäß auf Stufe 3 verzichtet werden und zur Herstellung des Polyamids die Stufen 15 (1), (2) und (4) ausgeführt werden.

Vorzugsweise wird diese Variante wie folgt durchgeführt:

In Stufe 1 wird wie vorstehend beschrieben umgesetzt.

20

Das Umsetzungsgemisch wird in Stufe 2 wie vorstehend beschrieben oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr  $7 \times 10^6$  Pa behandelt, wobei der Druck in der zweiten Stufe mindestens 0,5  $\times 10^6$  Pa niedriger ist als in Stufe 1. Gleichzeitig 25 wird die entstandene erste Gasphase von der ersten flüssigen Phase abgetrennt.

Die in Stufe 2 erhaltene erste flüssige Phase wird in Stufe 4 wie 30 in Stufe 1 oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis 300 °C und einem Druck im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr  $300 \times 10^3$  Pa behandelt, wobei die dabei entstehende zweite, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls organisches Verdünnungsmittel enthaltende Gasphase von der zweiten flüssigen Phase abgetrennt 35 wird. Innerhalb dieser Stufe wird die relative Viskosität (gemessen wie oben definiert) des erhaltenen Polyamids auf einen gewünschten Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 durch Wahl der Temperatur und der Verweilzeit eingestellt.

40 Anschließend wird die so erhaltene zweite flüssige Phase nach üblichen Methoden ausgetragen und, falls dies erwünscht ist, aufgearbeitet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden 45 Erfindung kann mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt werden.



15

Es ist weiterhin bevorzugt, daß in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise in DE-A-19804023 beschrieben und eine schematische Darstellung aus der dortigen Zeichnung Fig. 1 ersichtlich.

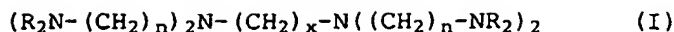
Ferner kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beidem durchführen. Dazu werden dem Fachmann bekannte Substanzen zur Verzweigung bzw. Kettenverlängerung von Polymeren in den einzelnen Stufen zugesetzt. Vorzugsweise werden diese Substanzen in Stufe 3 oder 4 zugesetzt.

Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Verzweiger bzw. Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind beschrieben in der EP-A-0 345 648. Die mindestens trifunktionellen Amine weisen mindestens drei Aminogruppen auf, die zur Umsetzung mit Carbonsäuregruppen fähig sind. Sie weisen vorzugsweise keine Carbonsäuregruppen auf. Die mindestens trifunktionellen Carbonsäuren weisen mindestens drei zur Umsetzung mit Aminen befähigte Carbonsäuregruppen auf, die beispielsweise auch in Form ihrer Derivate, wie Ester, vorliegen können. Die Carbonsäuren weisen vorzugsweise keine zur Reaktion mit Carbonsäuregruppen befähigten Aminogruppen auf. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Trimesinsäure, trimerisierte Fettsäuren, die beispielsweise aus Ölsäure hergestellt sein können und 50 bis 60 C-Atome aufweisen können, Naphthalinpolycarbonsäuren, wie Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonsäure. Vorzugsweise sind die Carbonsäuren definierte organische Verbindungen und keine polymeren Verbindungen.

Amine mit mindestens 3 Aminogruppen sind beispielsweise Nitrilotrialkylamin, insbesondere Nitrilotriethanamin, Dialkylentriamine, insbesondere Diethylentriamin, Trialkylentetramine und Tetraalkylenpentamine, wobei die Alkylenreste vorzugsweise Ethylenreste sind. Weiterhin können als Amine Dendrimere verwendet werden. Vorzugsweise weisen die Dendrimere die allgemeine Formel I auf

16



in der

R H oder  $-(CH_2)_n-NR^1_2$  mit

5  $R^1$  H oder  $-(CH_2)_n-NR^2_2$  mit

$R^2$  H oder  $-(CH_2)_n-NR^3_2$  mit

$R^3$  H oder  $-(CH_2)_n-NH_2$  ist,

n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

10

Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, insbesondere 3 und x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, insbesondere 2 auf. Die Reste R können auch unabhängig voneinander die angegebenen Bedeutungen haben.

15 Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom oder ein Rest  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäuregruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. Bevorzugte

- 20 Carbonsäuren sind solche mit aromatischen und/oder heterocyclischen Kernen. Beispiele sind Benzyl-, Naphthyl-, Anthracen-, Biphenyl-, Triphenylreste oder Heterocyclen wie Pyridin, Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phenanthren, Porphyrin, Phthalocyanin, Naphthalocyanin. Bevorzugt
- 25 sind 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure-Phthalocyanin, Naphthalocyanin, 3,5,5',5'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, 3,5,3'5'-Bipyridyltetracarbonsäure, 3,5,3'5'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,3,6,8-Akridintetracarbonsäure, besonders bevorzugt
- 30 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure. Derartige Verbindungen sind technisch erhältlich oder können nach dem in der DE-A-43 12 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Bei der Verwendung von ortho-substituierten aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise eine
- 35 Imidbildung durch Wahl geeigneter Umsetzungstemperaturen verhindert.

Diese Substanzen sind mindestens trifunktionell, vorzugsweise mindestens tetrafunktionell. Dabei kann die Anzahl der funktio-

- 40 nellen Gruppen 3 bis 16, vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 betragen. Es werden in den erfindungsgemäßen Verfahren entweder mindestens trifunktionelle Amine oder mindestens trifunktionelle Carbonsäuren eingesetzt, jedoch keine Gemische aus entsprechenden Aminen oder Carbonsäuren. Geringe Mengen an
- 45 mindestens trifunktionellen Aminen können jedoch den trifunktionellen Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

## 17

Die Substanzen liegen in der Menge von 1 bis 50 mmol/kg Polyamid, vorzugsweise 1 bis 35, besonders bevorzugt 1 bis 20 mmol/kg Polyamid vor. Vorzugsweise sind die Substanzen in einer Menge von 3 bis 150, besonders bevorzugt 5 bis 100, insbesondere 10 bis 70 5 mmol/kg Polyamid an Äquivalenten enthalten. Die Äquivalente beziehen sich dabei auf die Anzahl der funktionellen Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine dienen als 10 Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen 2 Carbonsäuregruppen auf, die mit Aminogruppen umgesetzt werden können oder 2 Aminogruppen, die mit Carbonsäuren umgesetzt werden können. Die difunktionellen Carbonsäuren oder Amine enthalten außer den Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen, die mit 15 Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen reagieren können. Vorzugsweise enthalten sie keine weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele geeigneter difunktionaler Amine sind solche, die mit difunktionellen Carbonsäuren Salze bilden. Sie können linear aliphatisch sein, wie C<sub>1-14</sub>-Alkylendiamin, vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkylendiamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Dicycycan, Laro- 20 min. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethylhexamethylendiamin, hergestellt von der Hüls AG). Zudem können die Diamine aroamtisch- 25 aliphatisch sein, beispielsweise kann m-Xylylendiamin eingesetzt werden. Die genannten Amine können jeweils durch C<sub>1-12</sub>-, vorzugsweise C<sub>1-14</sub>-Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit 30 difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C<sub>4-20</sub>-Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 35 wie auch dimerisierte Fettsäuren.

Die difunktionellen Grundbausteine (c) werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 mm/kg Polyamid eingesetzt.

## 40

Erfindungsgemäß trägt man das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch oder die zweite flüssige oder zweite feste Phase oder das Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase (aus Stufe 4), die das Polyamid enthalten, vorzugsweise eine Polymerschmelze, nach 45 üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der DE-A 43 21

683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z.3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an cyclischem Dimer im erfindungsgemäß erhaltenen Polyamid-6 weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschreiben in der EP-A-0 284 968) und/oder der Extraktion mit einem Aminonitril, wie 6-Aminocapronitril, unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

Dem Ausgangsgemisch und dem Reaktionsgemisch können in allen Stufen Kettenregler, wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren, und Katalysatoren, wie sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen, in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten polyamidbildenden Monomeren und Aminonitrilen, zugesetzt werden. Geeignete Kettenregler sind zum Beispiel Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin.

Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren werden in der Regel vor dem Granulieren, bevorzugt in der zweiten, dritten und vierten Stufe der Reaktionsmischung zugeführt. Besonders bevorzugt sind Füll- und Zusatzstoffe dann einzusetzen, wenn die Reaktions- bzw. Polymermischung im weiteren Verfahrensablauf nicht mehr in Gegenwart von Festbettkatalysatoren umgesetzt wird. Als Zusatzstoffe können die Zusammensetzungen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eines oder mehrerer schlagzähmodifizierender Kautschuke enthalten.

Es können z.B. übliche Schlagzähmodifizier verwendet werden, die für Polyamide und/oder Polyarylenether geeignet sind.

Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glastemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- und Oxazolingruppen.

Als Kautschuke, die die Zähigkeit der Blends erhöhen, seien z.B. folgende genannt:

EP- bzw. EPDM-Kautschuke, die mit den obigen funktionellen Gruppen gepfropft wurden. Geeignete Pfropfreagentien sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylsäure, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Diese Monomere können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls falls in Gegenwart eines Radikalstartes wie Cumolhydroperoxid auf das Polymere aufgepfropft werden.

Als weitere Gruppe von geeigneten Elastomeren sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glastemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glastemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandiolldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säure-

## 20

anhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tert-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt im allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt im allgemeinen 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

15 Derartige Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 208 187 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglykolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US 3,651,014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel<sup>®</sup> (Du Pont<sup>™</sup>), Arnel<sup>®</sup> (Akzo) und Pelprene<sup>®</sup> (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

30 Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

40

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu

## 21

nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{ PbCO}_3 \text{ Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung 5 der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, 10 Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

15 Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

20

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

25

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in

30 Verbindung mit Kupfer-(I)-halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%,

40 bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

45

## 22

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können  
5 auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyamid, herstellbar nach einem der Verfahren.

10

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

## Beispiele

15

## Analytik

Die relative Viskosität (RV) als Maß für den Molekulargewichtsaufbau und Polymerisationsgrad wurde in 1 Gew.-% Lösung aus extrahiertem Material in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C  
20 mittels eines Viskosimeters nach Ubbelohde bestimmt.

Die Bestimmung sekundärer Amine erfolgte nach der Totalhydrolyse der Probe in wäßriger Chlorwasserstoffsäure. Die Identifizierung  
25 der Spezies mit sekundären Amineinheiten erfolgte nach dem in WO 00/24808 ausführlich beschriebenen Verfahren. Das Hydrolyseprodukt Iminobishexansäure, das ein Maß für die Anzahl der Verzweigungsprodukte in der Polymerkette ist, wurde mit N-Deimethylformamid-dimethylacetal derivatisiert, um es gaschromatographisch  
30 quantitativ nachzuweisen. Die Anzahl an Verzweigungen wurde dann in Milliäquivalenten der Iminobishexansäure (IBHA) pro Kilogramm Polymer bestimmt.

Zur Extraktion wurden 100 Gew.-Teile Polymer mit 400 Gew.-Teilen  
35 vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 100°C für eine Dauer von 32 Stunden unter Rückfluß gerührt bzw. extrahiert und nach Entfernen des Wassers milde, daß heißt ohne Nachkondensation, bei einer Temperatur von 100°C für eine Zeitdauer von 20 Stunden im Vakuum getrocknet.

40

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer Apparatur gemäß Figur 1 von DE-A-19804023 mit Aminocaproneitril (ACN) und Wasser (H<sub>2</sub>O) als Reaktanden durchgeführt. Als organisches Verdünnungsmittel wurde Ethanol (EtOH) verwendet. Die Reaktanden und  
45 das organische Verdünnungsmittel wurden in der Vorlage V der genannten Apparatur vorgelegt.



## 23

Die erste Verfahrensstufe (1) mit einem Leervolumen von 1 Liter und einer Innenlänge von 1000 mm wurde mit Titandioxid-Stranggranulat, das gemäß: Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997; Seite 98ff hergestellt worden, gefüllt. Das Stranggranulat bestand zu 100% aus  $\text{TiO}_2$ , welches in der sogenannten Anatas-Modifikation vorlag, und hatte eine Stranglänge zwischen 2 und 14 mm, eine Strangdicke von ca. 2 mm und eine spezifische Oberfläche von  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Als zweite Stufe (2) wurde ein 2 Liter fassender Abscheidekessel eingesetzt.

Die dritte Stufe (3) mit einem Leervolumen von 1 Liter und einer Innenlänge von 1000 mm wurde mit dem unter Verfahrensstufe (1) beschriebenen Titandioxid-Stranggranulat gefüllt. In diesem Strömungsrohr konnte das Reaktionsgemisch noch mit Wasser aus einer Vorlage (siehe genannte Figur 1) vermischt werden.

Die vierte Stufe (4) bestand wiederum aus einem Abscheidekessel (Volumen 5 Liter), aus dem die hergestellte Polymerschmelze mit Hilfe einer Zahnradschraube strangförmig ausgefahren wurde (A).

Die Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. In der Tabelle haben die Abkürzungen folgende Bedeutung:

Als Durchsatz D wird der Massestrom der Reaktionsmischung aus der Vorlage durch die erste Verfahrensstufe bezeichnet.

30 Zur Vergleichbarkeit der Beispiele wird die Belastung der ersten Verfahrensstufe mit ACN angegeben. Diese ergibt sich aus dem Quotienten des Durchsatzes von ACN ( $\text{kg/h}$ ) in Stufe 1 und des Leervolumens der ersten Stufe (Liter).

35 Der Wasserzusatz WZ in die dritte Verfahrensstufe wird auf den Durchsatz der Reaktionsmischung in die erste Verfahrensstufe bezogen und in Prozenten angegeben.

In der Tabelle stehen die bei den Temperatur (T)- und Druckangaben (P) angeführten Ziffern 1,2,3 und 4 für die erste, zweite, dritte und vierte Stufe der Apparatur.

Der IBHG-Gehalt bezeichnet die Anzahl an Verzweigungen in Milliäquivalenten der Iminobisshexansäure (IBHA) pro Kilogramm Polymer.

## 24

Die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der zweiten Stufe betrug in allen Beispielen 1h. Hierfür wurde bei variierenden Durchsätzen in der ersten Stufe die Füllhöhe in der zweiten Stufe angepasst. Die Verweilzeit in der vierten Stufe betrug in allen Beispielen 5 h.

10

15

20

25

30

35

40

45

Beispiel	Edukt ACN:H <sub>2</sub> O:EtOH [mol:mol:mol]	D [kg/h]	Belastung [kg/(h*Liter)]	T(1) [°C]	P(1) [bar]	T(2) [°C]	P(2) [bar]	T(3) [°C]	P(3) [bar]	WZ [%]	T(4) [°C]	P(4) [bar]	RV	IBHA- Gehalt
1	1:6:0	0,6	0,3	240	85	259	28	250	56	10	255	1	2,03	4,2
2	1:6:4	1,0	0,29	240	87	257	26	252	55	6	255	1	2,07	2,8
3	1:6:6	1,3	0,3	241	84	257	28	250	55	5	255	1	2,03	2,5
4	1:6:8	1,6	0,3	240	85	258	27	250	58	4	254	1	2,09	2,1

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids  
5 durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:
  - (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Ge-  
genwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels  
10 bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil,  
15 in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
  - (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer  
20 Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30  
25 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster  
30 fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
  - (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen  
35 Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein  
40 Produktgemisch erhalten wird.
2. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids  
45 durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

## 27

- 5 (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- 10 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- 15 20 25 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.
- 30 35 40 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das zusätzlich folgende Stufe umfaßt:
- 45 (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite

festen Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter festen Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

- 5 4. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:
- 10 (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser in Gegenwart eines organischen flüssigen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator
- 15 aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- 20 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-
- 25 Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige
- 30 oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster festen und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster festen Phase abgetrennt wird, und
- 35 (4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster festen Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350 °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der
- 40 Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter festen Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten
- 45 werden.

## 29

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Umsetzung gemäß Stufe 1 mit einem Molverhältnis von Aminonitril zu Wasser von 1:1 bis 1:30 erfolgt.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in Stufe 3 die gasförmige oder flüssige Phase, die Wasser enthält, in einer Menge von 50 bis 1500 ml Wasser pro 1 kg erste flüssige oder erste feste Phase oder Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase zugesetzt wird.
  8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt wird.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als Aminonitril ein w-Aminoalkylnitril mit einem Alkylenrest ( $-\text{CH}_2-$ ) von 4 bis 12 C-Atomen oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen umgesetzt wird.
  10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei folgendes Gemisch eingesetzt wird:
 

von 50 bis 99,99 Gew.-% von 0,01 bis 50 Gew.-%  von 0 bis 50 Gew.-%  von 0 bis 50 Gew.-% von 0 bis 50 Gew.-%  von 0 bis 10 Gew.-%	6-Aminocapronitril, mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$ -a, w-Dicarbonsäuren, aromatischen $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$ -Dicarbonsäuren und $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkandicarbonsäuren, eines a,w-Diamins mit 4 - 10 Kohlenstoffatomen, eines a,w- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Dinitrils sowie einer a,w- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams, mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,
---	--
- wobei die Summe der einzelnen Gew.-%-Angaben 100 % beträgt.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei man ein  
organisches flüssiges Verdünnungsmittel einsetzt ausgewählt  
aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, Glykole, Ether,  
C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkane, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aromaten, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
5 Alkyl-Lactame und Lactame mit Ausnahme von Caprolactam.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei man ein  
organisches flüssiges Verdünnungsmittel ausgewählt aus der  
Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol und  
10 p-Xylol einsetzt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei man das  
organische flüssige Verdünnungsmittel in Mengen von 0,1 bis  
90 Gew.-%, bezogen auf das in der 1. Stufe eingesetzte  
15 Gesamtgemisch, einsetzt.
14. Polyamid, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der  
Ansprüche 1 bis 13.

20

25

30

35

40

45



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No

PCT/EP 01/07944

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/00 C08G69/04 C08G69/08 C08G69/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 04 023 A (BASF AG) 5 August 1999 (1999-08-05) cited in the application *Ansprüche*	1-14
A	WO 00 24808 A (DU PONT) 4 May 2000 (2000-05-04) cited in the application examples 1-3	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C:☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2001

Date of mailing of the international search report

17/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07944

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19804023	A	05-08-1999	DE 19804023 A1	05-08-1999
			AU 2923699 A	16-08-1999
			BG 104648 A	28-02-2001
			BR 9908543 A	05-12-2000
			CN 1295591 T	16-05-2001
			WO 9938908 A1	05-08-1999
			EP 1054919 A1	29-11-2000
			PL 342294 A1	04-06-2001
			SK 11102000 A3	09-04-2001
			TR 200002251 T2	22-01-2001
			US 6316588 B1	13-11-2001
<hr/>				
WO 0024808	A	04-05-2000	AU 1320400 A	15-05-2000
			CN 1324376 T	28-11-2001
			EP 1124881 A1	22-08-2001
			WO 0024808 A1	04-05-2000
			US 6201096 B1	13-03-2001
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07944

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G69/00 C08G69/04 C08G69/08 C08G69/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 198 04 023 A (BASF AG) 5. August 1999 (1999-08-05) in der Anmeldung erwähnt *Ansprüche*	1-14
A	WO 00 24808 A (DU PONT) 4. Mai 2000 (2000-05-04) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerber, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07944

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19804023 A	05-08-1999	DE 19804023 A1	05-08-1999
		AU 2923699 A	16-08-1999
		BG 104648 A	28-02-2001
		BR 9908543 A	05-12-2000
		CN 1295591 T	16-05-2001
		WO 9938908 A1	05-08-1999
		EP 1054919 A1	29-11-2000
		PL 342294 A1	04-06-2001
		SK 11102000 A3	09-04-2001
		TR 200002251 T2	22-01-2001
		US 6316588 B1	13-11-2001
WO 0024808 A	04-05-2000	AU 1320400 A	15-05-2000
		CN 1324376 T	28-11-2001
		EP 1124881 A1	22-08-2001
		WO 0024808 A1	04-05-2000
		US 6201096 B1	13-03-2001